

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-174250

⑮ Int. Cl.⁴
C 08 L 53/02識別記号
LLY庁内整理番号
6681-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月31日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ブロック共重合体樹脂組成物

⑯ 特 願 昭61-14738

⑰ 出 願 昭61(1986)1月28日

⑱ 発 明 者 宮 田 明 廣 大分市大字中ノ洲2番地 日本エラストマー株式会社大分工場内
⑲ 発 明 者 寺 中 修 大分市大字中ノ洲2番地 日本エラストマー株式会社大分工場内
⑳ 出 願 人 日本エラストマー株式 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号
会社
㉑ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄

明 細 書

1. 発明の名称

ブロック共重合体樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ビニル芳香族化合物含量が70重量%を超え95重量%以下である、少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とするハードセグメントと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とするソフトセグメントからなるブロック共重合体樹脂の混合物よりなる樹脂組成物であって、該ブロック共重合体樹脂の混合物が、

a) メルトフローインデックス(以下MIと略す、単位g/10分)が7.0未満である上記ブロック共重合体の少なくとも1種以上からなり、その平均MIが $1.0 \leq MI < 7.0$ の範囲にあるブロック共重合体の群、20~80重量%、

b) MIが $7.0 \leq MI < 15$ である上記ブロック共重合体の少なくとも1種以上からなり、その平均MIが $7.0 \leq MI < 15$ の範囲にあるブロック共重合体の

群、0~80重量%、

c) MIが15以上である上記ブロック共重合体の少なくとも1種以上からなり、その平均MIが $15 \leq MI < 100$ の範囲にあるブロック共重合体の群、0~70重量%

から構成され、かつ b) 成分を含む場合は b) 成分と a) 成分の平均MI比 (b) / a) が2.5以上15未満であることを特徴とする2.5以上30未満のMIを有するブロック共重合体樹脂組成物。

(2) ビニル芳香族化合物含量が70重量%を超え95重量%以下である、少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とするハードセグメントと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とするソフトセグメントからなるブロック共重合体樹脂分子鎖中に含まれる最も高分子量のハードセグメントと最も低分子量のハードセグメントの分子量比(高分子量/低分子量)が1.0~3.0であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のブロック共重合体樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は透明で物理的特性に優れたブロック共重合体樹脂組成物に関する。

更に詳しくは、透明で、流動性、表面硬度、剛性、耐衝撃性のバランスに優れた、 MI の異なる2種以上のブロック共重合体より構成されるブロック共重合体樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来ポリスチレンは優れた透明性、光沢、剛性等の諸特性のほか、安価で加工性に優れるという長を有するため、広く一般に利用されている。しかし、耐衝撃性に劣るところから、シートやフィルム、一部成形品の分野での用途に制限がある。

一方、耐衝撃性ポリスチレンは、未加硫ゴムのスチレン溶液を塊状重合、溶液重合、或いは塊状-懸濁重合して得られたもので、耐衝撃性には優れるものの、一般に不透明であり、透明性を要求される用途には使用できない。

ポリスチレンの透明性と耐衝撃性ポリスチレン

しかしながら、これらブロック共重合体樹脂はいずれも共通して、耐衝撃性の改良と同時に、流動性、表面硬度、剛性が低下するという問題を有している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

以上に述べた如く、従来の技術で得られるブロック共重合体樹脂の耐衝撃性と、流動性、表面硬度、剛性とは二律背反の関係にあり、これらを同時に満足する技術は未だ見出せていない。

本発明者らは、かかる状況下において、透明で、耐衝撃性と流動性、表面硬度、剛性とのバランスに優れたブロック共重合体樹脂の開発を目的として鋭意検討を行なった。

その結果、特定の MI の範囲を有するブロック共重合体を特定の組成で混合することによって、透明で、流動性、表面硬度、剛性を損うことなく耐衝撃性を改良し得るという、従来の知見では予想し得なかった事実を見出し、本発明を完成するに至った。

〔問題点を解決するための手段〕

の耐衝撃性を併せ持つスチレン系樹脂として、アニオン重合法によるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体に関する提案が近年数多く見られるようになってきた。

そのようなものとして例えば特公昭47-3252号公報、特公昭47-28815号公報には、ビニル芳香族化合物単量体と共役ジエン化合物単量体を交互に、かつ各々2回以上添加反応させて得られる所謂マルチブロック共重合体について開示されている。

また、特公昭48-2423号公報、特公昭58-10410号公報には、両末端にビニル芳香族化合物重合体ブロックを有し、中間に共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを配した所謂3型漸減ブロック共重合体について開示されている。

更に、特開昭59-187048号公報には、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなる放射状のブロック共重合体樹脂に、それよりも共役ジエン含有量が高い直鎖状のブロック共重合体をブレンドした組成物が開示されている。

即ち、本発明は、ビニル芳香族化合物含量が70重量%を越え95重量%以下である、少なくとも2種のビニル芳香族化合物を主体とするハードセグメントと少なくとも1種の共役ジエン化合物を主体とするソフトセグメントからなるブロック共重合体樹脂の混合物よりなる樹脂組成物であって、該ブロック共重合体樹脂の混合物が、

a) メルトフローインデックス(以下 MI と略す。単位 $g/10分$)が7.0未満である上記ブロック共重合体の少なくとも1種以上からなり、その平均 MI が $1.0 \leq MI < 7.0$ の範囲にあるブロック共重合体の群、20~80重量%、

b) MI が $7.0 \leq MI < 15$ である上記ブロック共重合体の少なくとも1種以上からなり、その平均 MI が $7.0 \leq MI < 15$ の範囲にあるブロック共重合体の群、0~60重量%、

c) MI が15以上である上記ブロック共重合体の少なくとも1種以上からなり、その平均 MI が $15 \leq MI < 100$ の範囲にあるブロック共重合体の群、0~70重量%

から構成され、かつ b) 成分を含む場合は b) 成分と a) 成分の平均 MI 比 (b) / a)) が 2.5 以上 15 未満であることを特徴とする 2.5 以上 30 未満の MI を有するブロック共重合体樹脂組成物に関し、透明で、耐衝撃性と流動性、表面硬度、剛性とのバランスに優れたブロック共重合体樹脂を提供するものである。

本発明におけるブロック共重合体樹脂組成物は、優れた透明性を有し、かつ、従来の単一 MI、或いは単一に近い MI を有するブロック共重合体樹脂に比し、流動性、表面硬度、剛性が同等の場合にはより優れた耐衝撃性を有し、耐衝撃性が同等の場合は、より優れた流動性、表面硬度、剛性を有するという特徴を示す。

即ち、本発明のブロック共重合体樹脂組成物の物性バランスは、単一 MI のブロック共重合体樹脂では達成し得ないものである。

以下に本発明の詳細を説明する。

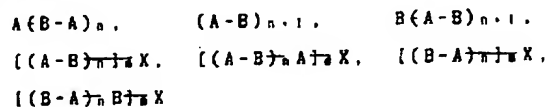
い。

a), b), c) 3 成分のより好ましい組成は、a) 成分 30 ~ 70 重量%、b) 成分 0 ~ 50 重量%、c) 成分 0 ~ 60 重量%であるが、特に好ましい組成は a) 成分 30 ~ 70 重量%、b) 成分が含まれておらず、c) 成分 70 ~ 30 重量%である。

尚、a) 成分の平均 MI が 1.0 未満、或いは c) 成分の平均 MI が 100 以上となる場合は、優れた物性バランスを得ることができない。

本発明を構成する、ビニル芳香族化合物含量が 70 重量%を越え 95 重量%以下で、少なくとも 2 個のビニル芳香族化合物を主体とするハードセグメントと少なくとも 1 個の共役ジエン化合物を主体とするソフトセグメントとからなるブロック共重合体は一例として以下の如き一般式で表わされる。

一般式



本発明のブロック共重合体樹脂組成物は上記の如く、a), b), c) の 3 成分からなるが、a) 成分が必須成分である。

しかし、a) 成分単独では本発明の効果は得られず、b) 成分又は c) 成分、或いはその両方と混合する必要がある。その際 a) 成分は少なくとも 20 重量%以上混合物中に含まれていなければならない。20 重量%未満では優れた耐衝撃性を得ることができない。また、a) 成分が 80 重量%を越えると耐衝撃性のほか、流動性もやや劣るものとなる。

中間の MI 値を有する b) 成分は組成物中に含まれていずともよい。含まれる場合は、b) 成分と a) 成分の平均 MI の比が少なくとも 2.5 以上になるよう双方の平均 MI 値に差がなくとはならない。平均 MI 比が 2.5 未満では優れた耐衝撃性を発現することができない。b) 成分は最高 80 重量%まで混合することができるが、80 重量%を越えるとやはり耐衝撃性の劣ったものになってしまう。

c) 成分は b) 成分の含まれていない場合に必須成分となるが、70 重量%を越えることは出来ない。

ここに、A はビニル芳香族化合物を主体とするハードセグメント、B は共役ジエン化合物を主体とするソフトセグメントを表わし、n は 1 ~ 5 の整数、m は 2 ~ 20 の整数を示す。また X は多官能性結合剤の残基を表わす。

A ブロックを形成するビニル芳香族化合物としては、スチレン、パラメチルスチレン、第 3 級ブチルスチレン、α-メチルスチレン等があり、この中から 1 種またはそれ以上が選ばれる。好適にはスチレンが用いられる。

B ブロックを形成する共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン等があり、この中から 1 種又はそれ以上が選ばれる。好適には 1,3-ブタジエンが用いられる。

多官能性結合剤としては、酢酸エチル、アジピン酸ジエチル、テレフタル酸ジメチルの如きモノエステル、及びポリエステル、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化 1,2-ポリブタジエンの如きポリエポキシサイド、ジブロムエタン、四塩化ケイ素の如きポリハライド、ジビニル

ベンゼンの如きポリビニル芳香族化合物、トルエンジイソシアネート、その他ポリイミン、ポリアルデヒド、ポリケトン、ポリアンハイドライド等に該当する種々の化合物が使用できる。

前記一般式において、AブロックとBブロックの境界は双方の単量体ユニットの濃度が連続的に変化する所謂テーパー構造であっても良いし、明瞭に各ブロックが区別される所謂完全ブロック構造であっても良い。

また、Aブロック中のビニル芳香族化合物含量、及びBブロック中の共役ジエン化合物含量は各々少なくとも80重量%以上、好ましくは90重量%以上必要とする。

更に、各ブロック共重合体中のビニル芳香族化合物含量は70重量%を越え85重量%以下、好ましくは72~85重量%である。

ブロック共重合体の製造方法としては従来公知の手法をそのまま用いることができる。

即ち、不活性炭化水素溶媒中、アニオン重合開始剤として有機リチウム化合物を用いて、ビニル

芳香族化合物と共役ジエン化合物とを共重合するものである。

不活性炭化水素溶媒としては、シクロヘキサン、ベンゼンが好ましく用いられるが、他にn-ヘキタン、n-ヘキサン、イソオクタン、トルエン、キシレン等が使用できる。これらの2種以上を併用してもよい。また、有機リチウム化合物としては、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウムが好ましく用いられるが、他にエチルリチウム、n-プロピルリチウム、n-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、4-ブチルフェニルリチウム、シクロヘキシルリチウム等が使用できる。単量体の反応速度を増加させるために、重合に先立って不活性溶媒中に少量のエーテル類、第三級アミン類等の極性化合物を共存させておいても良い。

エーテル類として、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が、第三級アミン類としてはトリメチルアミン、トリエチルアミ

ン、テトラメチルエチレンジアミン等がある。

ブロック共重合体製造の一例として以下の方法がある。

不活性炭化水素溶媒中、有機リチウム開始剤を用い、第一段としてのビニル芳香族化合物単量体を反応せしめ、反応終了後系内に第二段としての共役ジエン化合物単量体を添加反応してジブロック型ポリマーを形成し、更に第三段としてビニル芳香族化合物単量体を添加反応して直鎖状のA-B-A型ブロック共重合体を得る方法。或いは二段目以降の反応を繰り返してA-(B-A)_n型マルチブロック共重合体を得る方法。

上記方法において、第二段としてビニル芳香族化合物単量体と共役ジエン化合物単量体を同時に系内に添加反応して所謂テーパー構造を含むA-B-A型ブロック共重合体を得る方法。或いは第二段の反応を繰り返すことによってテーパー構造を含むA-(B-A)_n型マルチブロック共重合体を得る方法。

第二段として共役ジエンを添加反応した後、前

記多官能性結合剤で処理し、放射状ブロック共重合体を得る方法。

第一段としてビニル芳香族化合物単量体と共役ジエン化合物単量体の混合物を反応し、少なくともこの操作を2回以上繰り返して直鎖状の(B-A)_n型ブロック共重合体を得る方法。

本発明においてははいかなる重合法で得られたものであってもよいが、好ましくは完全ブロックA-B-A型が用いられる。

尚、本発明で言うメルトフローインデックス(MI)とは、ASTM D 1238, G条件(温度200℃、荷重5kg)で測定された値を言い、単量体の量に対する有機リチウム化合物の量によってコントロールされる。

該ブロック共重合体製造時、時として反応活性を失ったA-Bジブロック共重合体を生成することがあるが、最終生成物中に含まれるA-Bジブロック共重合体の量は多くとも40%以内、好ましくは30%以内にとどめることが好ましい。

該ブロック共重合体中のハードセグメントの分

子量は通常5,000 ~ 200,000 の範囲にあるが、ブロック共重合体分子鎖中に含まれる最も高分子量のハードセグメントと最も低分子量のハードセグメントの分子量比（高分子量/低分子量）が1.0 ~ 3.0 であることが好ましい。

該分子量比が3.0 を越えると成形品、特に射出成形品等において、射出方向に対して平行と直角方向で収縮挙動が異なり、そのため成形品が反ったり、物理特性に方向性が出たりする問題を生じることがある。

ハードセグメントの分子量比は以下の如き方法で算出する。

ブロック共重合体が完全ブロック型である場合は、単量体使用量と分子量は比例するため、各ハードセグメント形成に用いた単量体重量の最大値と最小値の比をそのままハードセグメントの分子量比とする。

ブロック共重合体がテーパー構造を有するものの、例えば $B_1-S_1-B_2-S_2$ において、 B_1-S_1 間、 B_2-S_2 間にテーパー構造を有する場合、 B_1-S_1

部、及び $B_1-S_1-B_2-S_2$ 部々々についてエル・エム・コルトフ(L. M. KOLTHOFF)の方法(ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体を四酸化オスミウム触媒の存在下、ジ・ターシャリーブチルハイドロパーオキシドで酸化分解し、共重合体中のブロック状に結合したビニル芳香族炭化水素化合物の量を測定する方法。ジャーナル・オブ・ポリマーサイエント、第1巻、第429頁(1946年)(J. Polym. sci., 1, 429 (1946))に記載)でブロック状に結合したビニル芳香族化合物の量を求める。ブロック状に結合したビニル芳香族化合物の量がハードセグメントの量と等しいものとして、 B_1-S_1 部と B_2-S_2 部それぞれに含まれるハードセグメント量を求める。それらの比をハードセグメントの分子量比として用いる。

本発明を構成するブロック共重合体のポリマー構造は、通常前記一般式から選択された1種からなるが、a), b), c)3成分が互いに異なるポリマー構造を有していてもさしつかえないし、各1成分が異なるポリマー構造のブロック共重合体よ

り成り立つものであっても良い。

本発明のブロック共重合体樹脂組成物全体のビニル芳香族化合物含量は、70重量%を越え95重量%以下であることが必要である。70重量%以下では表面硬度、剛性の著しく低いものとなり、95重量%を越えるともはや優れた耐衝撃性を維持し得なくなる。好ましくは72~85重量%である。

本発明のブロック共重合体樹脂組成物全体のMIは2.5 ~ 30の範囲にあることが好ましい。2.5未満では流動性が劣るため、成形性が損なわれ、30を越えると耐衝撃性の改良効果が見られなくなる。流動性と耐衝撃性の面からより好ましいMI範囲は5.0 ~ 25である。

本発明のブロック共重合体樹脂組成物を調製する方法としては、例えば以下の如きものがある。

バッチ式反応において、有機リチウム開始剤添加量を種々に変えることによって得たMIの異なるブロック共重合体のポリマー溶液を特定の組成で均一混合した後、スチームストリッピング法、或

いは熱ロール法によって溶媒を除去、固形のブロック共重合体樹脂組成物を得る方法。

連続的反応において、反応時間の経過と共に有機リチウム開始剤の添加量を断続的に変え、所望のMI値と組成になるよう調整し、反応終了後得られたポリマー溶液を更に均一混合し、前記方法で固形のブロック共重合体樹脂組成物を得る方法。

MIの異なる固形のブロック共重合体を特定の組成で予めドライブレンドし、押出機等で均一混合する方法。

いずれの方法を用いても良く、状況に応じて適宜選択すれば良い。

本発明のブロック共重合体樹脂組成物には更に他の目的で各種改質材、添加剤を配合することができる。

改質材の例としては、ビニル芳香族化合物含量が70%以下のビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体エラストマー、汎用ポリスチレン、ポリパラメチルスチレン、ポリ

α-メチルスチレン、アクリロニトリル-スチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル系樹脂、メチルメタクリレート-スチレン系樹脂、スチレン-無水マレイン酸系樹脂、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等があり、これらから1種、或いは目的に応じて数種を適宜組み合わせる用いることができる。

また、添加剤の例としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、ブロッキング防止剤、滑剤、帯電防止剤、顔料、可塑剤、粘着付与剤等がある。

このうち酸化防止剤としては、一例として2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、 α -オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2-2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等が、紫外線吸収剤、光安定剤としては、一例として

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート等がある。

またブロッキング防止剤、滑剤、帯電防止剤としては、一例として脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪族アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等の中から選択することができる。

もちろん、ここに挙げた以外のものも使用可能である。これら改質材、添加剤等は従来公知の方法で配合することができる。

[実施例]

以下に本発明の実施例を示す。

実施例1~7及び比較例1~11

ジャケットと攪拌機のついたステンレス製反応

機を用いて、M1の異なる10種類のA₁-B-A₂型のブロッック共重合体樹脂を調製した。

十分に空素置換した反応器に脱水処理したシクロヘキサノ-550重量部とテトラヒドロフラン0.15重量部を仕込んだ。次いで、第一段目としてのスチレンモノマー42重量部を仕込み、ジャケットに温水を通じて内容物温度を70℃に設定した。各種量の α -ブチルリチウムを10重量%シクロヘキサノ-550溶液の形で系内に添加、反応を開始した。

スチレンの反応ピーク温度検出後10分で第二段目として1,3-ブタジエンモノマー23重量部を添加し、反応を続けた。1,3-ブタジエンの反応ピーク温度検出後10分で第三段目として更にスチレンモノマー35重量部を添加し、反応を完結させた。反応終了後ポリマー溶液に2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールとトリス(ノニルフェニル)ホスファイトを各0.5重量部添加した。

かくして得られた10種のポリマー溶液を、まず個別に熱ロールにて溶媒を除去し、押出機でペレット化し、各ペレットを東芝機械株式会社製IS-80A

(5オンス射出成形機)を用い200℃にて厚さ3mmの射出成形板を得た。

第1表に各ペレットの基本特性と射出成形物性を示す。

次いで、上記ポリマー溶液を種々の組み合わせで所定量混合し、同様の操作で射出成形板を得た。

第2表にそれらの射出成形物性を示す。

第 1 表

ポリマー構造		A ₁ - B - A ₂									
サンプル名		a-1	a-2	a-3	a-4	b-1	b-2	c-1	c-2	c-3	c-4
モノマー100重量部あたりのn-ブチルリチウム重量部		0.040	0.070	0.080	0.080	0.100	0.110	0.120	0.130	0.140	0.160
基 本 特 性	MI (G) (g/10分)	0.8	2.2	3.8	5.4	8.1	12	18	28	54	120
	スチレン含量 (%)	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77
	ブロックスチレン含量 (%)	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77
	A ₁ /A ₂ 分子量比	1.2									
比較例			1	2	3	4	5	6	7	8	
注1) 射出成形物性	ゲート衝撃値 (kgf・cm)	-	25	22	18	12	10	8	<5	<5	-
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	-	17,000	18,000	18,000	17,000	18,000	18,000	18,000	18,000	-
	ロックスウェル硬度 (Rスケール)	-	95	97	97	98	97	96	96	97	-
	鉛筆硬度	-	2B	2B	B	2B	2B	2B	2B	B	-
	Haze (%)	-	4	3	3	3	2	2	2	2	-

第 2 表

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 9	比較例 10	比較例 11
ブロック共重合体樹脂混合物	a) 成分	サンプル名 (割合比)	a-1, 2, 3, 4 (10/10/10/10)	a-1, 2, 3, 4 (12.5/12.5/12.5/12.5)	a-1, 2 (25/25)	a-2, 3 (25/25)	a-3, 4 (25/25)	a-2 (50)	a-2 (25)	a-1 (50)	a-2 (50)	a-3, 4 (25/25)
		平均MI (G)	2.3	2.3	1.1	2.8	4.5	2.2	2.2	0.8	2.2	4.5
	b) 成分	サンプル名 (割合比)	b-1, 2 (10/10)						b-1, 2 (25/25)			b-1, 2 (25/25)
		平均MI (G)	9.8						9.8			9.8
	c) 成分	サンプル名 (割合比)	c-1, 2, 3, 4 (10/10/10/10)	c-1, 2, 3, 4 (12.5/12.5/12.5/12.5)	c-1, 2 (25/25)	c-2, 3 (25/25)	c-3, 4 (25/25)	c-3 (50)	c-3 (25)	c-3 (50)	c-4 (50)	
		平均MI (G)	42	42	22.4	39	80	54	54	54	120	
	a)/b)/c) 組成		40/20/40	50/ 0/50	同左	同左	同左	同左	25/50/25	50/ 0/50	同左	50/50/ 0
	混合物MI (G)		10	10	5	10	18	11	10	8	18	7
注1) 射出成形物性	ゲート衝撃値 (kgf・cm)		38	42	35	32	17	30	18	14	7	15
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)		17,000	17,000	18,000	18,000	17,000	18,000	17,000	18,000	18,000	18,000
	ロックスウェル硬度 (Rスケール)		97	98	97	96	96	97	98	97	97	97
	鉛筆硬度		2B	2B	2B	2B	2B	2B	2B	2B	2B	2B
	Haze (%)		4	4	4	4	3	4	3	3	4	3

注1) 射出成形物性

ゲート衝撃値: ASTM D-1709 に準拠
ロックスウェル硬度: JIS K-7202 に準拠曲げ弾性率: ASTM D-790 に準拠
Haze: JIS K-8714 に準拠

第3表

ポリマー構造		A ₁ -B/A ₂					
S ₁ -B/S ₂ 組成		40-25/35			43-20/37		
サンプル名		a-5	b-3	c-5	a-8	b-4	c-6
モノマー100重量部あたりのn-ブチルリチウム重量部		0.085	0.095	0.125	0.080	0.090	0.120
基本特性	MI (G) (8/10分)	3.0	8.8	36	2.5	9.1	41
	スチレン含量 (%)	75	75	75	80	80	80
	ブロックスチレン含量 (%)	83	83	83	88	88	88
	A ₁ /A ₂ 分子量比	1.7			1.7		

第1表に示される単一MIのブロック共重合体樹脂は透明性と表面硬さには優れるものの、流動性の向上(MI値の増加)と同時にダート衝撃値が著しく低下する。

一方、第2表に示される本発明のブロック共重合体樹脂組成物は、もとは第1表のポリマーと同一のものでありながら、流動性とダート衝撃値のバランスが大きく改良され、しかも、透明性、表面硬度は全く損なわれていないことがわかる。

実施例8、9及び比較例12、13

前述と同じ要領でA₁-B/A₂型ターバードブロック共重合体樹脂を調製した。

-B/A₂部は1,3-ブタジエンモノマーとスチレンモノマーを同時に系内に添加して反応したことを意味する。得られたポリマーの基本特性を第3表に、それらの射出成形物性を第4表に示す。

本発明のブロック共重合体樹脂組成物のダート衝撃値と剛性、表面硬度のバランスが、単一MI値を有するものに比べ大きく改良されていることがわかる。

第4表

			実施例8	比較例12	実施例9	比較例13
ブロック共重合体樹脂組成物	a)	サンプル名	a-5		a-8	
	成分	平均MI (G)	3.0		2.5	
	b)	サンプル名		b-3		b-4
	成分	平均MI (G)		8.8		9.1
	c)	サンプル名	c-5		c-6	
	成分	平均MI (G)	36		41	
	a)/b)/c)組成		50/0/50	0/100/0	50/0/50	0/100/0
	重合物MI (G)		10	9	10	9
射出成形物性	ダート衝撃値 (kgf·cm)		>185	150	145	72
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)		12,000	12,000	15,000	15,000
	ロッキング硬度 (Rスケール)		62	63	80	80
	鉛筆硬度		5B	5B	4B	4B
	Haze (%)		3	3	2	2

実施例10~12

前述と同じ要領で、S₂/S₁組成とMIの異なるS₁-B-S₂型ブロック共重合体樹脂の調製を行なった。評価に供したブロック共重合体樹脂は、いずれもa)成分に相当する1.0 ≤ MI < 7.0の範囲のMIを有するものと、c)成分に相当する15 ≤ MI < 100の範囲のMIを有するものとの等量ブレンド物とした。

それらの基本特性と射出成形物性を第5表に示す。成形品のそりがハードセグメントの分子量比が大きくなるに連れ、悪化することがわかる。

第 5 表

		実施例10		実施例11		実施例12	
A ₁ -B-A ₂ 重量組成		40-20-40		25-20-55		15-20-85	
成 分 (混合比)		a) (50)	c) (50)	a) (50)	c) (50)	a) (50)	c) (50)
モノマー100 重量部あたりのn-ブチルリチウム重量部		0.08	0.12	0.08	0.12	0.08	0.12
MI (G)		4.8	20	5.3	22	4.7	24
基 本 特 性	A ₂ /A ₁ 分子量比	1.0		2.2		4.3	
	混合物MI (G)	10		11		11	
	スチレン含量 (%)	80		80		80	
	ブロックスチレン含量 (%)	80		80		80	
射 出 成 形 物 性	ダート衝撃値 (kgf·cm)	31		30		27	
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	19,000		19,000		19,000	
	ロッキング硬度 (R ₂₇ -s)	>100		>100		>100	
	鉛筆硬度	B		B		B	
	Haze (%)	3		3		3	
	注2) 成形品の反り	◎ (0.1mm以下)		○ (0.6mm)		× (2.8mm)	

注 2) 成形品の反りの評価方法

縦405mm、横305mm、深さ75mm、肉厚3mmの箱型容器を射出成形し、得られた成形品を底を上にして水平面上に置くと、成形品に反りがない場合はその4隅が全て水平面と接触するのに対し、反りがある場合はその1、又は2隅が水平面より浮き上がる。

そこで、水平面より浮き上がった距離の合計を求め、その値から下記のような評価を行なった。

水平面から浮き上がった 反りの評価
距離の合計

0.5mm 未満 ◎
0.5 以上 1.0mm 未満 ○
1.0 以上 2.0mm 未満 △
2.0mm 以上 ×

【発明の効果】

本発明のブロック共重合体樹脂組成物は、透明で、優れた耐衝撃性、表面硬さ、剛性を有するため、各種成形品の成形素材として好適である。

即ち、通常の熱可塑性樹脂と同様に射出成形、射出中空成形、押出成形、インフレーション成形

等の加工ができ、種々の成形品、シート、フィルム、チューブとすることができる。

本発明のブロック共重合体樹脂組成物は更に、流動性に優れ、成形時の反りがなく、物理特性が均一であるところから、特に大型の射出成形品用途に適している。そのようなものとしては、例えば、コンテナ、収納ケース、OA機器部品、電気部品、玩具、食品容器、日用品、雑貨等が挙げられる。

かくして得られた成形品は、透明、表面肌が滑らか、割れにくい、傷が付きにくい、応力に対して変形しにくい、物性が均一、と言った数々の特長を有するものである。

出願人 日本エラストマー株式会社

代理人 豊 田 啓 雄